

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0002
【제출일자】	2000. 12. 16
【발명의 명칭】	다이옥신 제거용 촉매 조성물 및 이의 제조 방법
【발명의 영문명칭】	Catalyst Composition for Removing Dioxin and Preparing Method Thereof
【출원인】	
【명칭】	에스케이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-002981-1
【대리인】	
【성명】	이철
【대리인코드】	9-1998-000351-1
【포괄위임등록번호】	1999-004247-9
【대리인】	
【성명】	이인실
【대리인코드】	9-1998-000349-5
【포괄위임등록번호】	1999-004250-6
【대리인】	
【성명】	염승윤
【대리인코드】	9-1998-000397-9
【포괄위임등록번호】	1999-004249-3
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이상호
【성명의 영문표기】	LEE, Sang Ho
【주민등록번호】	591129-1155211
【우편번호】	305-728
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 103동 1101호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	안준성
【성명의 영문표기】	AHN, Jun Seong
【주민등록번호】	691212-1051512

【우편번호】	305-335
【주소】	대전광역시 유성구 궁동 자연아파트 1605호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김종현
【성명의 영문표기】	KIM, Jong Hyun
【주민등록번호】	700815-1772519
【우편번호】	305-810
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 458-3 덕수빌라 402호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김봉재
【성명의 영문표기】	KIM, Bong Jea
【주민등록번호】	700520-1122223
【우편번호】	305-810
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 458-4 한울주택 301호
【국적】	KR
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인 철 (인) 대리인 이인실 (인) 대리인 영승윤 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	19 면 29,000 원
【가산출원료】	0 면 0 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	0 항 0 원
【합계】	29,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 다이옥신 제거용 촉매 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상기 촉매조성물은 알루미나 10~50 중량% 및 산화티타늄 50~90 중량%로 이루어지는 혼합담체에 활성금속으로서 바나듐 1~10 중량%, 니켈 0.1~5 중량%, 몰리브덴 0.1~5 중량% 및 텅스텐 1~15 중량%를 포함한다. 상기 촉매 조성물은 바나듐 함량이 높고 기공 크기가 큰 정유공장의 탈황공정에서 배출되는 폐촉매 원료와 일정량 이상의 텅스텐이 함침된 아나타아제 구조의 산화티타늄을 혼합하여 바나듐, 니켈, 몰리브덴, 및 텅스텐의 활성전이 금속 성분 및 감마 알루미나와 아나타아제 산화티타늄의 이중담체를 갖도록 제조되며, 기존 촉매와 비교하여 다이옥신의 제거 효과가 뛰어나며 폐촉매를 주원료로 사용하기 때문에 제조원가가 저렴하므로 효과적이다.

【대표도】

도 1

【색인어】

다이옥신, 알루미나, 산화티타늄, 활성금속, 촉매

【명세서】**【발명의 명칭】**

다이옥신 제거용 촉매 조성물 및 이의 제조 방법{Catalyst Composition for Removing Dioxin and Preparing Method Thereof}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명에 따른 다이옥신 제거용 촉매 조성물의 제조하는 일 구체예를 도시하는 공정도이다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <2> 본 발명은 다이옥신 제거용 촉매 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 정유공장의 탈황공정에서 배출되는 바나듐, 니켈, 몰리브덴, 철, 황, 실리콘, 인 등을 함유한 알루미나 계열의 폐촉매 및 텅스텐을 담지한 산화티타늄을 화학적으로 혼합하여 다이옥신 제거용 촉매를 제조하는 방법 및 이에 따라 제조된 촉매 조성물에 관한 것이다.
- <3> 산업폐기물, 도시 폐기물, 철강제조 플랜트, 금속정련 공정과 같은 연소 설비로부터 생성된 배기가스는 황산화물(SO_x), 질소산화물(NO_x), 염소 이외에도 다이옥신, PCB, 클로로페놀과 같은 독성 유기 염화물의 약간량을 함유하고 있다.
- <4> 특히, 각종 암과 기형아 출산의 원인이 되는 맹독성 물질로 알려져 있는 다이옥신은 쓰레기 소각장 및 자원회수시설과 같은 소각로에서 도시폐기물과 의료폐기물 등 다이

옥신 전구물질을 함유한 화학폐기물의 소각시 주로 발생한다. 다이옥신으로 통칭되는 화합물은 염소원자로 치환된 2개의 벤젠고리가 2개의 산소로 연결된 다이옥신계 화합물(PCDD; Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxin)과 1개의 산소원자로 연결된 퓨란계(PCDF; Polychlorinated Dibenzo Furan)의 2종류로 나뉘어 진다. 다이옥신은 치환된 염소원자의 위치와 수에 따라 다이옥신계는 75개, 퓨란계는 135개의 이성체를 가지며, 총 210개의 다이옥신 화합물이 존재한다. 이중, 인체 및 환경에 미치는 독성과 잔류성이 매우 큰 다이옥신 종류는 2,3,7,8-TCDD로 알려져 있다. 다이옥신은 상당히 안정한 비수용성 물질이고 그 독성은 계속 존재하기 때문에 환경 오염을 야기하는 가장 문제시되는 화합물질로 여겨지고 있다. 소각 및 열공정시 다이옥신류의 생성은 온도, 염소농도(HCl, Cl₂), 산소 및 일산화탄소 농도에 크게 좌우되는 것으로 보고되고 있는데, 드 누보(De novo) 합성반응에 의한 다이옥신의 생성최적온도는 약 250~450℃이며, 600℃이상의 온도에서는 다이옥신이 분해된다.

<5> 소각로에서 발생하는 다이옥신을 제어하기 위한 기술로는 사전처리기술과 사후처리 기술로 구분될 수 있으며, 사전처리 기술은 폐기물의 사전분리, 연소기 구조변경, 연소 조건 최적화를 통하여 다이옥신을 저감하는 기술이나, 다이옥신의 생성을 완전히 제어하는 것은 실제로 불가능하다. 따라서, 다이옥신을 효율적으로 제어하기 위해서는 사전처리기술의 개발과 더불어 합성된 다이옥신을 효율적으로 제거할 수 있는 후처리 기술이 요구된다.

<6> 후처리 기술은 연소 및 배기가스 처리공정에서 합성된 다이옥신이 대기로 배출되기 전에 제거하는 기술로 촉매산화분해, 열소각 및 분해, 흡착분리 방법 등이 있다. 촉매산화분해란 배가스를 촉매와 접촉시켜 다이옥신을 CO₂, H₂O, HCl 등의 물질로 분해하는

기술로 최근에 가장 많은 연구가 진행되고 있는 기술이다. 열소각 및 분해기술은 다이옥신이 함유된 배기가스를 1000℃ 이상의 고온으로 재가열하여 다이옥신을 분해하는 방법으로 대한민국 공개특허 제98-019531호 및 제98-019532호 등에 의해 공개된 바 있으며, 주로 소각로 내의 연소 제어방법에 의해 다이옥신을 분해하는 방법이다. 그러나, 상기 방법은 막대한 에너지 비용과 장치비용이 필요하고 열 분해후 냉각과정에서 다이옥신이 재합성되는 문제점이 발생되어 주로 소각재의 처리에 이용되고 있다.

<7> 흡착분리기술은 배가스를 흡착제와 접촉시켜 다이옥신 화합물을 흡착제거하는 방법으로 흡착제의 재생과 폐흡착제의 처리에 따른 2차오염물질을 유발할 수 있다. 대한민국 공개특허 제2000-41789호에서는 폐기물 소각시에 소각로에서 배출되는 배출가스로부터 다이옥신을 제거하기 위하여 일정한 온도하에서 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌을 이용하여 흡착제거하도록 하고 또한 그의 흡착재를 재생시켜 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP)의 흡착물을 계속 이용될 수 있게 한 방법이나, 전술한 문제점을 갖고 있다.

<8> 종래에는 다이옥신을 배출가스로부터 제거시키기 위하여 소각로의 배기연통에 분수식 세정장치를 설치하여 상기 장치에 의한 집진작용으로 매연을 제거하는 방법이 사용되었으나, 배출가스중에 흡착되어진 다이옥신류는 제거되지 않기 때문에 그 효용성이 거의 없었다.

<9> 후처리기술 중에는 촉매산화분해의 방법이 가장 선호되고 있는데, 주요 성분으로는 전이 금속화합물(TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 , Cr_2O_3 , Co_3O_4 , $CuCr_2O_4$) 또는 귀금속(Pt, Pd) 등이 사용된다. 이와 관련하여, 미국 특허번호 제5,783,515호는 Pt, Pd, Ir 및 이들의 산화물로 이루어진 군으로부터 적어도 하나가 선택되는 제1 촉매성분, Au, Ag, Cu, Fe, Sb, Se, Te, Ta 및 이들의 산화물로 이루어진 군으로부터 적어도 하나가 선택되는 제2 촉매 성분

을 제올라이트 등에 담지시켜 제조한 다이옥신 제거 촉매를 개시하고 있다.

<10> 그러나, 귀금속은 고가일 뿐만 아니라, 염소피독성의 문제점이 있어 주로 전이금속이 사용되고 있다. 특히, 실제 다이옥신 분해 공정에서는 Pt/ Al_2O_3 -코디어라이트 (Cordierite), V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 모노리스 (monolith), TiO_2 모노리스 등이 촉매로 사용되고 있다. 따라서, 기존에 대부분의 다이옥신 제거용 촉매는 주로 산화티타늄을 담체로 사용하며, 활성금속으로는 바나듐, 텅스텐 등을 사용한다. 그러나, 기능적인 측면에서 분해활성이 높고 열 및 피독에 대한 안정적인 최적화된 다이옥신 제거용 촉매는 현재까지 개발되지 못한 실정이며, 공지에 사용되던 산화티타늄, 바나듐, 및 텅스텐 등의 가격이 대부분 고가인 관계로 경제적으로 많은 부담을 줄 수 있다. 따라서, 다이옥신을 보다 효율적이고 경제적으로 제거할 수 있는 새로운 방법이 요구되고 있는 실정이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<11> 이에 본 발명자들은 광범위한 연구를 수행한 결과 바나듐 함량이 높고 기공 크기가 큰 정유공장의 탈황공정에서 배출되는 폐촉매 원료와 일정량 이상의 텅스텐이 함침된 아나타아제 구조의 산화티타늄을 혼합하여 바나듐, 니켈, 몰리브덴, 및 텅스텐의 활성전이금속 성분 및 감마 알루미나와 아나타아제 산화티타늄의 이중담체를 갖는 조성물을 제조하고, 특히 폐촉매 내에 5 중량% 이상이 함유된 바나듐을 화학적으로 추출하여 텅스텐을 담지한 산화티타늄에 재분산함으로써 이를 다이옥신 제거용 촉매로 사용할 경우 제거 효율이 매우 높을 뿐 아니라 비용 면에서도 경제성이 있음을 확인하였으며, 본 발명은 이에 기초하여 완성되었다.

<12> 따라서, 본 발명의 목적은 다이옥신 제거 효율이 높은 촉매 조성물을 제공하는 것이다.

- <13> 본 발명의 다른 목적은 정유공장의 탈황공정에서 배출되는 폐촉매 원료 내의 활성 금속의 함량을 조절하고, 담체에 재분산시킴으로써 경제성이 있는 다이옥신 제거용 촉매 조성물을 제공하는 것이다.
- <14> 본 발명의 또 다른 목적은 상기 다이옥신 제거용 촉매 조성물의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- <15> 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 촉매 조성물은 알루미나 10~50 중량% 및 산화티타늄 50~90 중량%로 이루어지는 혼합담체에 활성금속으로서 바나듐 1~10 중량%, 니켈 0.1~5 중량%, 몰리브덴 0.1~5 중량% 및 텅스텐 1~15 중량%를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- <16> 상기 촉매 조성물을 제조하기 위한 본 발명의 방법은 a) 5~30중량%의 바나듐, 1~10중량%의 니켈, 1~10%중량의 몰리브덴, 0.1~5중량%의 철, 1~10중량%의 황, 0.1~5중량%의 실리콘, 0.1~5중량%의 인을 함유한 알루미나 계열의 폐촉매 원료를 전처리하는 단계; b) 1~20 중량%의 텅스텐이 담지된 산화티타늄계 원료를 제조하는 단계; c) 상기 폐촉매 원료와 산화티타늄계 원료를 10:90 ~ 50:50의 중량비로 에 물 및 산의 첨가하에 균일하게 혼합시키는 단계; d) 상기 혼합원료 내의 알루미나-산화티타늄 혼합담체에 함유된 과잉의 금속성분을 제거하고 상기 혼합담체 내의 활성금속성분을 균일하게 분포시키기 위하여 상기 c) 단계를 거친 혼합물을 탈수하는 단계; e) 상기 탈수된 혼합원료를 80~120℃에서 건조시키는 단계; f) 상기 건조된 혼합원료를 해쇄시키는 단계; g) 상기 해쇄된 혼합원료를 촉매체로 제조하는 단계; h) 상기 촉매체를 60~120℃에서 3~48시간 동안 건조시키는 단계; 및 i) 상기 건조된 촉매체를 450~550℃에서 3시간 이상 소성시키는 단계를 포함한다.

【발명의 구성 및 작용】

- <17> 이하, 도면을 참조하여 본 발명을 보다 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.
- <18> 본 발명의 다이옥신 제거용 조성물은 바나듐, 니켈, 몰리브덴, 철, 황, 실리콘, 인 등을 함유하는 알루미나 계열의 폐촉매 원료, 및 텅스텐을 담지한 산화 티타늄 계열의 원료를 혼합하여 제조된다.
- <19> 도 1은 본 발명에 따른 다이옥신 제거용 촉매 조성물의 제조하는 일 구체예를 도시하는 공정도이다.
- <20> 상기 도면에 도시된 바에 따르면, 본 발명의 다이옥신 제거용 촉매 조성물의 제조 방법은 폐촉매의 전처리 단계, 텅스텐이 담지된 산화티타늄의 제조단계, 혼합원료의 제조단계, 혼합원료의 탈수단계, 혼합원료의 건조단계, 혼합원료의 해쇄단계, 촉매체의 제조단계, 촉매체의 건조단계, 및 촉매체의 소성단계로 이루어진다.
- <21> 본 발명에서 사용되는 알루미나 계열의 폐촉매 원료는 5~30 중량%의 바나듐, 1~10 중량%의 니켈, 1~10 중량%의 몰리브덴, 0.1~5 중량%의 철, 1~10 중량%의 황, 0.1~5 중량%의 실리콘, 및 0.1~5 중량%의 인을 함유하며, 40~100 m²/g의 비표면적 및 150~300 Å의 기공크기를 갖는다.
- <22> 먼저, 상기 폐촉매 원료의 전처리단계는 폐촉매의 외부에 묻어있는 이물질인 오일과 내부에 축적되어 있는 카본 및 일부 황성분(특히 카본)을 제거하기 위하여 300~400℃에서 3~5시간 동안 수행하는 열처리 단계 및 물에 세척하여 과량의 금속성분과 일부 황성분을 제거하는 세정공정으로 구분된다.
- <23> 상기 폐촉매 원료의 전처리 단계와는 별도로 텅스텐이 담지된 산화 티타늄 원료를

제조한 후에 상기 폐촉매 원료와 혼합된다.

<24> 상기 텅스텐이 담지된 산화티타늄은 메타티탄산(Meta Titanic Acid) 슬러리에 물에 잘 용해되는 암모니아메타텅스테이트(Ammonium Meta Tungstate)를 함침시킨후 건조, 소성을 거쳐 제조하는 것이 바람직하다. 이때, 텅스텐이 담지된 산화 티타늄은 바람직하게는 60~100 m²/g의 비표면적, 150~200 Å의 기공크기를 갖는 것으로서, 아나타아제 결정구조를 갖는다. 상기 방법에 의하여 1~20 중량%의 텅스텐이 담지된 산화티타늄을 제조한다.

<25> 다음으로, 전술한 폐촉매 전처리단계를 거친 알루미나 계열의 폐촉매 원료는 텅스텐이 담지된 아나타아제 형태의 산화티타늄 원료와 10:90 ~ 50:50의 중량비로 화학적으로 혼합된다. 상기 폐촉매 원료가 50 중량% 미만인 경우에 혼합원료 내의 활성금속이 부족하고, 비표면적을 초과하는 문제가 있으며, 70 중량%를 초과하면 혼합원료 내의 활성금속이 초과하고 비표면적이 미달되는 문제가 있다. 상기 혼합단계는 불밀에 상기 두 원료와 물, 옥살릭산(oxalic acid) 또는 사이트릭산(citric acid)을 투입한 후 2~3시간 동안 분쇄 및 혼합하는 것으로 크기가 2~3 μ m인 입자가 약 40~60 체적%를 차지하는 미분원료를 제조한다.

<26> 상기 혼합단계에 있어서, 산은 폐촉매 원료에 과량으로 함유된 금속성분을 용출시키기 위하여 사용되는 것으로서, 용출된 잉여 활성금속성분이 상기 텅스텐이 담지된 산화 티타늄 원료에 재분산되는 효과를 갖게 한다. 즉, 산처리를 통하여 활성금속 성분을 용출시키면, 알루미나 담체의 비표면적이 커지고 잉여 활성금속 성분은 텅스텐이 담지된 산화티타늄의 비표면적이 큰 기공으로 흡착된다. 첨가되는 산의 투입량은 첨가되는

옥살릭산(oxalic acid) 또는 사이트릭산(citric acid)의 양은 원료에 함유된 금속성분에 따라 정하여지며 통상적으로 각각 혼합 원료의 전량 대비 3~17 중량%로 조절된다.

<27> 상기 알루미나 계열의 폐촉매 원료와 산화티타늄 계열 원료를 혼합한 결과, 최종적으로 제조되는 본 발명의 촉매조성물은 알루미나와 산화티타늄으로 구성되는 혼합담체의 구성비가 알루미나 10~50 중량%이고 산화티타늄이 50~90 중량%이며, 상기 혼합담체에 담지된 주요 금속으로서 바나듐 1~10 중량%, 니켈 0.1~5 중량%, 몰리브덴 0.1~5 중량% 및 텅스텐 1~15 중량%를 함유하도록 제조되는 것이다.

<28> 상기 혼합단계를 거친 후, 혼합원료 중 이중담체에 함유된 불필요한 과잉의 금속성분을 고압여과장치(filter press) 내에서 10~15kg/cm²의 압력으로 제거하는 혼합원료 탈수단계가 수행된다. 상기 단계에 의하여 담체 내의 활성금속 성분이 균일하게 분포되는 것이다.

<29> 혼합원료 탈수단계를 거친 후에는 혼합원료 건조단계 및 혼합원료 해쇄단계를 거치게 되는데, 상기 건조 및 해쇄단계는 별도로 수행할 수도 있으나 원료 생산의 효율성을 위하여 동시에 수행하는 것이 바람직하며, 이때 연속식 건조해쇄기를 사용한다. 즉, 상기 고압여과장치에 의하여 탈수된 혼합원료 탈수케익을 연속식 건조해쇄기에 투입하여 기존의 입도로 해쇄시킴과 동시에 해쇄되는 입자를 건조시키는 것이다. 상기 건조과정에서는 탈수 케익을 80~120℃의 온도범위에서 0.5~2시간 동안 건조시킨 후에 해쇄시키는데, 혼합단계에서 첨가된 산과 물을 제거하여 활성금속만 남게 하고, 용출된 활성금속을 손실없이 텅스텐이 담지된 산화티타늄 원료에 1차적으로 담지시키기 위하여 실시된다.

<30> 촉매체 제조단계는 압출성형단계 및 지지체 코팅단계로 구분된다. 압출성형단계는 건조된 혼합원료에 유기바인더, 무기바인더, 및 유리섬유(Glass Fiber)를 넣고 건식혼합한 다음, 물, 가소제, 윤활제, 및 분산제를 건식혼합물에 추가 투입하여 압출성형용 원료를 제조한 다음, 1~2일 동안 5℃ 이하의 온도에서 숙성시킨다. 그 후, 숙성된 원료를 혼련기(kneader)에 넣고 2~5회 혼련하여 압출성형용 원료내부의 균일한 혼합 및 균일한 응력분포를 갖게 한 후, 다시 1~5일 동안 5℃ 이하의 온도에서 보관하고, 진공압출기(vacuum extruder)에 투입하여 하니컴 형태의 압출성형체를 제조하는 복잡한 과정을 거치게 된다. 한편, 상기 지지체 코팅단계는 코디어라이트 계열의 세라믹 하니컴 및 하니컴 형태의 금속판 지지체(metal plate)에 혼합원료, 무기바인더, 물을 혼합한 코팅용 원료를 제조하여 바르거나, 붓거나, 가압부착시키는 것이다. 본 발명에 있어서, 촉매체는 상기 2가지 방법에서 택일하여 제조될 수 있다.

<31> 촉매체 건조단계는 상기 압출성형 및 지지체 코팅을 통하여 제조된 촉매체를 열풍, 향온향습, 또는 마이크로웨이브(microwave)를 사용하여 60~120℃에서 3~48시간 건조시키는 공정으로서 주로 촉매체 제조시에 사용된 물을 제거하기 위한 것이다. 압출성형의 경우 상기방법의 조합으로 균열없는 건조지지체를 제조할 수 있다.

<32> 촉매체 소성단계는 건조된 촉매체를 소성시키기 위한 열처리 과정으로 보통 450~550℃에서 3~5시간 동안 소성시킨다. 이는 촉매체의 골격으로 사용된 담체인 산화티타늄 및 알루미늄의 기공구조 및 비표면적을 최적화시키며, 담체에 담지된 활성금속인 바나듐, 니켈, 몰리브덴, 및 텅스텐을 산화물 형태로 결정화시켜 촉매의 활성을 최적화시키는 역할을 한다. 압출성형체로 제조된 지지체의 경우 소성 과정에서 유기바인더가 연소되어 제거된다.

- <33> 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 좀 더 구체적으로 살펴해보지만, 하기 예에 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다.
- <34> 실시예 1 및 비교실시예 1
- <35> 다이옥신 제거촉매의 특성 및 활성(1)
- <36> 정유공장의 탈황공정에서 배출되는 5~30중량%의 바나듐, 1~10중량%의 니켈, 1~10중량%의 몰리브덴, 0.1~5중량%의 철, 1~10중량%의 황, 0.1~5중량%의 실리콘, 0.1~5중량%의 인을 함유한 알루미나 계열의 폐촉매를 300~400℃에서 3~5시간동안의 열처리 후 물에 세척하여 과량의 금속성분과 일부황성분을 제거하여 이물질이 제거된 알루미나 계열의 원료를 준비하였다.
- <37> 메타티탄산(Meta Titanic Acid) 슬러리에 암모니아메타텅스테이트(Ammonium Meta Tungstate)를 함침시킨후 건조, 소성 과정을 거쳐 1~20 중량%의 텅스텐산화물이 담지된 아나타아제 형태의 산화티타늄을 제조하였다.
- <38> 불밀에 상기 준비 알루미나 계열의 폐촉매 원료 20 중량%, 산화티타늄 계열의 원료 80 중량%, 물을 혼합원료 전량 대비 50 중량%, 옥살릭산(Oxalic Acid) 5 중량%를 투입한 후 2시간 혼합하여 2~3 um 크기의 입자가 약 50 체적%를 차지하는 다이옥신 제거용 촉매(촉매 A)를 제조하였다.
- <39> 제조된 촉매의 성능을 대외적으로 비교하기 위하여 현재 소각로에서 사용되는 다이옥신 제거용 상용촉매(촉매 B; Integral 사, Dedioxin Catalyst)와 비교실험을 수행하였다. 실험 종류는 대부분 다이옥신 제거촉매가 NO_x 제거촉매로 사용될 수 있는 것을 감안하여 NO_x 제거실험 및 다이옥신 제거실험으로 나누어 수행하였다. NO_x 제거실험 조건

은 촉매를 20~30 메쉬(mesh)의 형태로 제조한 뒤 GHSV =100,000/hr의 가혹조건에서 NO와 NH₃를 500 ppm주입하여 150~500℃ 구간의 활성을 비교하였으며, 다이옥신 제거실험은 촉매제조형태 및 온도조건은 NO_x 제거실험과 동일하며, 다이옥신의 산화특성을 검증하는 실험이므로 GHSV=60,000/hr의 가혹조건에서 PCE=30 ppm을 유입하였다. 다이옥신 제거실험시, 실제 다이옥신인 PCDD 및 PCDF를 사용하여 분석하는 것은 실험적으로 매우 어렵고 위험하므로 대부분 학계 및 기업에서 다이옥신 실험시 사용되는 다이옥신 화합물 전구물질인 PCE를 사용하였다. 촉매내의 주요금속성분의 함량 및 상기 실험 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<40> 【표 1】

촉매	주요성분(중량%)						PCE 제거성능		NO _x 제거성능	
	V	Ni	Mo	W	Ti	Al	온도(℃)	제거율(%)	온도(℃)	제거율(%)
촉매A	3.6	1.1	1.0	5.9	42.5	6.6	300	95	300	98
촉매B	4.4	-	-	5.9	43.4	1.3	300	75	300	92

<41> 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 다이옥신 제거용 촉매는 모두 상용촉매보다 PCE 산화능력이 약 20%, 질소산화물 제거능력이 약 6% 정도 우수함을 확인할 수 있었다.

<42> 실시예 2 및 비교실시예 2

<43> 다이옥신 제거촉매의 특성 및 활성(2)

<44> 실시예 1에서 제조된 본 발명의 다이옥신 제거촉매(촉매 A) 및 기존의 상용 촉매(촉매 B)를 대상으로 다이옥신 제거용 실험시 PCE와 함께 일반적으로 사용되는 전구물질인 o-DCB의 산화실험을 수행하였다. 실험조건은 실시예 1과 마찬가지로

20~30 메쉬의 원료 1 g에 GHSV=60,000/hr의 가혹조건에서 o-DCB = 30ppm을 유입하였고, 그 결과는 하기 표 2에 나타내었다.

<45> 【표 2】

촉매	주요성분(wt%)						PCE 제거성능			
	V	Ni	Mo	W	Ti	Al	온도(℃)	제거율(%)	온도(℃)	제거율(%)
촉매A	실시예 1과 동일						320	90	350	95
촉매B	실시예 1과 동일						320	78	350	82

<46> 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명의 다이옥신 제거용 촉매 조성물이 종래의 상용촉매에 비하여 약 12~13% 정도 높은 o-DCB 산화능력을 나타냄을 확인할 수 있었다.

【발명의 효과】

<47> 상기 실시예에서 본 바와 같이, 본 발명의 촉매 조성물은 조성물 내의 활성금속 및 복합기공구조에 의해 기존 촉매와 비교하여 다이옥신의 제거 효과가 뛰어나며 폐촉매를 주원료로 사용하기 때문에 재료 확보의 용이성, 기존촉매대비 제조원가 절감의 장점을 얻을 수 있다.

<48> 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속하는 것으로 본 발명의 구체적인 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

알루미나 10~50 중량% 및 산화티타늄 50~90 중량%로 이루어지는 혼합담체에 활성 금속으로서 바나듐 1~10 중량%, 니켈 0.1~5 중량%, 몰리브덴 0.1~5 중량% 및 텅스텐 1~15 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 다이옥신 제거용 촉매 조성물.

【청구항 2】

a) 5~30중량%의 바나듐, 1~10중량%의 니켈, 1~10%중량의 몰리브덴, 0.1~5중량%의 철, 1~10중량%의 황, 0.1~5중량%의 실리콘, 0.1~5중량%의 인을 함유한 알루미나 계열의 폐촉매 원료를 전처리하는 단계;

b) 1 ~20 중량%의 텅스텐이 담지된 산화티타늄계 원료를 제조하는 단계;

c) 상기 폐촉매 원료와 산화티타늄계 원료를 10:90 ~ 50:50의 중량비로 에 물 및 산의 첨가하에 균일하게 혼합시키는 단계;

d) 상기 혼합원료 내의 알루미나-산화티타늄 혼합담체에 함유된 과잉의 금속성분을 제거하고 상기 혼합담체 내의 활성금속성분을 균일하게 분포시키기 위하여 상기 c) 단계를 거친 혼합물을 탈수하는 단계;

e) 상기 탈수된 혼합원료를 80~120℃에서 건조시키는 단계;

f) 상기 건조된 혼합원료를 해쇄시키는 단계;

g) 상기 해쇄된 혼합원료를 촉매체로 제조하는 단계;

h) 상기 촉매체를 60~120℃에서 3~48시간 동안 건조시키는 단계; 및

i) 상기 건조된 촉매체를 450~550℃에서 소성시키는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 제1항의 촉매를 제조하는 방법.

【청구항 3】

제2항에 있어서, 상기 알루미늄 계열의 폐촉매 원료를 전처리하는 단계가 상기 폐촉매 원료를 300~400℃에서 3~5시간 동안 열처리한 후에, 상기 열처리된 폐촉매 원료를 물에 세척하는 단계임을 특징으로 하는 제1항의 촉매를 제조하는 방법.

【청구항 4】

제2항에 있어서, 상기 텅스텐이 담지된 산화티타늄 계열의 원료는 메타티탄산 슬러리에 암모니아메타텅스테이트를 함침시킨 후에 건조 및 소성되어 제조되며, 아나타아제 구조인 것을 특징으로 하는 제1항의 촉매를 제조하는 방법.

【청구항 5】

제2항에 있어서, 상기 c) 단계는 상기 폐촉매 원료와 상기 텅스텐이 담지된 산화티타늄계열의 원료에 옥살릭산 3~7 중량%, 또는 사이트릭산 3~7 중량% 및 물 50 중량%을 첨가한 후에 2~3시간 동안 분쇄 및 혼합하여 크기가 2~3 μ m인 입자가 약 40~60 체적%를 차지하도록 한 것임을 특징으로 하는 제1항의 촉매를 제조하는 방법.

【청구항 6】

제2항에 있어서, 상기 혼합원료를 탈수하는 단계는 상기 혼합원료를 고압여과장치에 넣고 10~15kg/cm²의 압력하에서 탈수하는 것임을 특징으로 하는 제1항의 촉매를 제조하는 방법.

【청구항 7】

제2항에 있어서, 상기 e) 및 f) 단계가 연속식 건조해쇄기를 사용하여 동시에 수행되는 것을 특징으로 하는 제1항의 촉매를 제조하는 방법.

【청구항 8】

제2항에 있어서, 상기 촉매체를 제조하는 단계가 압출성형단계 또는 지지체 코팅단계임을 특징으로 하는 제1항의 촉매를 제조하는 방법.

【청구항 9】

제8항에 있어서, 상기 압출성형단계는 상기 건조 및 해쇄된 혼합원료에 유기바인더, 무기바인더, 및 유리섬유를 넣고 건식혼합하는 단계; 물, 가소제, 윤활제, 및 분산제를 상기 건식혼합물에 추가 투입한 후에 1~2일 동안 5℃ 이하의 온도에서 숙성시키는 단계; 및 상기 숙성된 혼합원료를 혼련기(kneader)에 넣고 2~5회 혼련하여 다시 1~5일 동안 5℃ 이하의 온도에서 보관한 후에 진공압출기(vacuum extruder)에 투입하여 하니컴 형태로 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 제1항의 촉매를 제조하는 방법.

【청구항 10】

제8항에 있어서, 상기 지지체 코팅단계는 코디어라티트 계열의 세라믹 하니컴 및 하니컴 형태의 금속판 지지체(metal plate)에 상기 혼합원료, 무기바인더, 및 물을 혼합한 코팅용 원료를 제조한 다음 바르거나, 붓거나, 또는 가압부착시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 제1항의 촉매를 제조하는 방법.

【청구항 11】

제2항에 있어서, 상기 촉매체의 건조 단계는 열풍, 항온항습, 또는 마이크로웨이브를 사용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 제1항의 촉매를 제조하는 방법.

【도면】

【도 1】

